

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 5 1 0 3 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 5 1 0 3 4]

出 願 人 日 本 電 信 電 話 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 4 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 NTTH146447

【提出日】 平成14年12月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

【氏名】 丸尾 容子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

【氏名】 小川 重男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

【氏名】 田中 融

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株式会社内

【氏名】 阪田 晴三

【特許出願人】

【識別番号】 000004226

【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064621

【弁理士】

【氏名又は名称】 山川 政樹

【電話番号】 03-3580-0961

【選任した代理人】

【識別番号】 100067138

【弁理士】

【氏名又は名称】 黒川 弘朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100098394

【弁理士】

【氏名又は名称】 山川 茂樹

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-249503

【出願日】 平成14年 8月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006194

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205287

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子および検出装置ならびに検出方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な多孔体と、

この多孔体の孔内に、オゾンと反応して可視領域の吸収が変化する色素とを備えたことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記多孔体の孔内に前記色素とともにアルカリを備えたことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記多孔体の孔内に前記色素とともに酸性ガス吸収剤を備えたことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記酸性ガス吸収剤は、グリセリンもしくはトリエタノールアミンであることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記多孔体の平均孔径は、前記色素が入り込める以上の大きさで、且つ、20 nm 未満であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 6】 請求項 1 および 3 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記色素は、芳香族化合物であって、ジアゾ基を有することを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記色素は、ジアゾ基を有する芳香族化合物とともに、水酸基もしくは亜硫酸基もしくは 1～3 級アミノ基を有することを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記色素はトリフェニルメタン色素であることを特徴とするオゾンガスの検知

素子。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記色素は、フクソイミン環を有することを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 10】 請求項 1 および請求項 3 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記色素は、インジゴ環を有することを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 11】 請求項 1 に記載のオゾンガス検知素子において、
前記多孔体の孔内に前記色素とともに酸を備えたことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 12】 請求項 11 に記載のオゾンガスの検知素子において、
前記酸は、塩酸、酢酸、および硫酸のいずれか 1 つであることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 13】 請求項 11 に記載のオゾンガスの検知素子において、
前記多孔体の孔内に前記色素と前記酸ともにグリセリンを備えたことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 14】 請求項 11 ないし 13 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、

前記多孔体の平均孔径は、前記色素が入り込める以上の大きさで、且つ、20 nm 未満であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 15】 請求項 11 ないし 14 いずれか 1 項記載のオゾンガスの検知素子において、

前記色素は、インジゴ環を有することを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 16】 光を放出する発光部と、
前記発光部の光放出面に受光面と対向して配置され、前記受光面が受光した光量に応じた電気信号を出力する光検出部と、

前記発光部と前記光検出部との間に配置された請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子と、

前記光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器と

を少なくとも備えたことを特徴とするオゾンガスの検出装置。

【請求項 1 7】 請求項 1 6 に記載のオゾンガスの検出装置において、

前記発光部は発光ダイオードから構成され、

前記光検出部はフォトトランジスタから構成され、

加えて、

前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに電源を供給する電池と、

前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに前記電池から電源の供給をオンオフするスイッチと、

前記フォトトランジスタと前記電池との間に接続された電気計器としての電圧計と、

前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、および、前記電圧計それぞれを結線するための端子を備えた端子板と、

前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、前記電圧計、および、前記端子板を配置した基板と

を備えたことを特徴とするオゾンガスの検出装置。

【請求項 1 8】 請求項 1 ないし 1 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子の光の透過率を測定して第 1 の透過率を求める第 1 の工程と、

この検知素子を測定対象の気体中に所定時間晒す第 2 の工程と、

この第 2 の工程の後、前記検知素子の光透過率を測定して第 2 の透過率を求める第 3 の工程と、

前記第 1 の透過率と前記第 2 の透過率の差により前記測定対象中のオゾンガスを検出する第 4 の工程と

を有することを特徴とするオゾンガスの検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、オゾンガスの検知素子および検出装置ならびに検出方法に関する

。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在、 NO_x 、 SPM 、光化学オキシダントによる大気汚染が生じ、環境に対する影響が問題とされている。光化学オキシダントの主成分であるオゾン、工場や事業所や自動車から排出される NO_x や炭化水素などの汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により生成し、光化学スモッグの原因となっている。日本では、これらの物質について例えば大気中の光化学オキシダント濃度に環境基準が設定され、各地で一般大気環境観測局での例えば紫外線吸収法などの自動測定法によるガス濃度測定が行われている。環境基準としては、1時間当たりの平均値が、60 ppb 以下となっている。

【 0 0 0 3 】

上記自動測定法によるガス濃度測定によれば数 ppb の微量なガスの測定が可能である。しかし、高価で且つメンテナンスを必要とする。また、自動測定する場合には電力費用や装置の保守等に膨大な経費がかかる。その上、電源、標準ガスや湿度コントロールされた設置場所の確保が必要である等制約が多い。しかし、ガス濃度の分布調査や地球環境への影響評価を精度良く行うためには、観測点を多くして全国規模で環境の監視を行う必要がある。そのために、安価、小型、且つ使い方が簡便なガスセンサーあるいは簡易測定法（あるいはモニタリング装置）の蓄積的な利用が要望される。

【 0 0 0 4 】

かかる要望に応えるべく、現在、半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサー、水晶発振式ガスセンサーなど幅広く開発が進んでいる。しかしこれらは短時間での応答を評価するために開発されたものであって、データの蓄積が必要な監視用に開発されたものは少ない。従って、蓄積が必要な場合には常時稼働させておく必要がある。また、検出感度がサブ ppm (1 ppm 以下) 程度であるために実環境の濃度（例えばオゾンでは約 10 ppb）には対処できない。また、多くの場合、他ガスによる影響が無視できない。

【 0 0 0 5 】

検知管式気体測定器を使う方法についても、その場での短時間での測定を目的

として開発されたものであり、蓄積的な使用は難しい。さらに、測定者が現場に行かなければならないこと、および色を読みとる際に個人差が出るなどの問題がある。また多くの場合、他ガスの干渉または妨害が問題となる。

【0 0 0 6】

簡易測定法としては、吸引ポンプにより精製水で洗浄したガラス瓶に空気が混じらないように採取し、水中のオゾンを経ヨウ化カリウム溶液に吸収させ、析出したヨウ素を滴定する方法がある。しかし、サンプルだけでなくポンプ等の周辺機器が必要であったり、採水後すぐにpHの調整が必要、また検出するための処理が必要等の問題がある。

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

従来のガス濃度測定では、環境基準に応じて、ppbオーダで精度良くオゾンガスを検出しようとする、高価で大がかりな装置構成が必要となり、また手間がかかって容易にオゾンガスを検出できないという問題があった。

そこで、本発明は、前述した従来技術の問題点や課題を解決するためになされたものであり、より簡便に精度良くオゾンガスの検出が可能であり、かつ蓄積的な使用が可能であり、さらに、他ガスの干渉または妨害が問題とならないオゾンガスの検知素子および検出装置ならびに検出方法を提供することを目的とする。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明のオゾンガスの検知素子は、透明な多孔体と、この多孔体の孔内に、オゾンと反応して可視領域の吸収が非可逆的に変化する色素とを備えるようにしたものである。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の孔内に色素とともにアルカリを備えるようにしたものである。

ここで、アルカリとしては、アルカリ自体、あるいはアルカリ塩のどちらでもよい。アルカリ塩としては弱酸と強アルカリとの塩が好ましい。例えば、炭酸ナトリウムが好ましい。

【0 0 0 9】

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の孔内に色素とともに酸性ガス吸収剤を備えるようにしたものである。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、酸性ガス吸収剤として、グリセリンもしくはトリエタノールアミンを用いるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の平均孔径は、色素が入り込める以上の大きさで、且つ、20 nm未満であるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、色素として、芳香族化合物であって、ジアゾ基を有するものを用いてもよい。例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等を用いる。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、色素として、ジアゾ基を有する芳香族化合物と共に、水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1～3級アミノ基を有するものを用いてもよい。

【0010】

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、色素として、トリフェニルメタン色素を用いるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、色素として、フクソイミン環を有するものを用いるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、色素として、インジゴ環を有するものを用いるようにしてもよい。

かかる色素として、より具体的には、オレンジI、オレンジII、オレンジG、メチルオレンジ、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、フクシン、ビスマルクブラウン、メチルイエロー、アシドクロムバイオレットK、インジゴ、インジゴカルミンなどが好適に用いられる。

【0011】

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の孔内に色素とともに酸を備えるようにしたものである。

ここで、酸として、塩酸、酢酸、および硫酸のいずれか1つを用いるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の孔内に色素と酸ともに

グリセリンを備えるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の平均孔径は、色素が入り込める以上の大きさで、且つ、20 nm未満であるようにしてもよい。

さらに、上記オゾンガスの検知素子において、色素は、インジコ環を有するようになしてもよい。

具体的には、この色素として、インジゴ、インジゴカルミン二ナトリウム塩、インジゴカルミン三カリウム塩等を用いるのが望ましい。

【0012】

また、本発明のオゾンガスの検出装置は、光を放出する発光部と、発光部の光放出面に受光面と対向して配置され、受光面が受光した光量に応じた電気信号を出力する光検出部と、発光部と光検出部との間に配置された上記オゾンガスの検知素子と、光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器とを少なくとも備えるようにしたものである。

ここで検知素子は、透明な多孔体と、この多孔体の孔内に、オゾンガスと反応して可視領域の吸収スペクトルが非可逆的に変化する色素から構成したものである。

【0013】

さらに、上記オゾンガスの検出装置において、発光部は発光ダイオードから構成され、光検出部はフォトランジスタから構成され、加えて、発光ダイオードおよびフォトランジスタに電源を供給する電池と、発光ダイオードおよびフォトランジスタに電池から電源の供給をオンオフするスイッチと、フォトランジスタと電池との間に接続された電気計器としての電圧計と、発光ダイオード、フォトランジスタ、電池、スイッチ、および電圧計それぞれを結線するための端子を備えた端子板と、発光ダイオード、フォトランジスタ、電池、スイッチ、電圧計、および端子板を配置した基板とを備えるようにしたものである。

【0014】

このようにすることにより、検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると、例えば色素の $N=N$ 、 $C=C$ などの2重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化するので検知素子の

色が変化した状態になる。一方、発光部から放出された光は検知素子を介して光検出部に入射するので、その検知素子の色の変化が、光検出部の出力した電気信号の変化として電気計器に計測される。

【0015】

また、本発明のオゾンガスの検出方法は、上記検知素子の光の透過率を測定して第1の透過率を求める第1の工程と、この検知素子を測定対象の気体中に所定時間晒す第2の工程と、この第2の工程の後、上記検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める第3の工程と、第1の透過率と第2の透過率の差により測定対象中のオゾンガスを検出する第4の工程とを有するようにした方法である。

【0016】

検知素子を、オゾンガスと反応して可視領域の吸光度が非可逆的に変化する色素を透明な多孔体の孔中に配置したものであるようにした場合、オゾンガスが存在する雰囲気を検知素子を晒すと、検知素子の孔内に吸着したオゾンガスにより、例えば色素のジアゾ基などの2重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色の変化して第1の透過率と第2の透過率に差が発生することによりオゾンガスを検出する。

【0017】

検知素子を、オゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素およびアルカリの混合物を透明な多孔体の孔中に配置したものであるようにした場合、オゾンガスが存在する雰囲気を検知素子を晒すと、検知素子の孔内に吸着したオゾンガスにより、例えば色素のC=Cなどの2重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色の変化して第1の透過率と第2の透過率に差が発生することによりオゾンガスを検出する。

【0018】

検知素子をオゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素および酸性ガス吸収体の混合物を透明な多孔体の孔中に配置したものであるようにした場合、オゾンガスが存在し、かつオゾン以外の酸性ガスが多く存在する雰囲気を検知

素子を晒すと、酸性ガスの妨害を受けにくい状態で、検知素子の孔内に吸着したオゾンガスにより、例えば色素の $N=N$ などの二重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色が変わり第1の透過率と第2の透過率に差が発生することによりオゾンガスを検出する。

【0019】

検知素子を、オゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素および酸の混合物を透明な多孔体の孔中に配置したものであるようにした場合、この検知素子の孔内に吸着したオゾンガスが侵入してオゾンガスが吸着すると例えば色素の $C=C$ 等の二重結合が壊されて、色素分子の構造と電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色が変わった状態となる。一方、発光部から放出された光は検知素子を介して光検出部に入射するので、この光検知素子の色の変化が、光検出部の出力した電気信号として電気計測に計測される。

【0020】

検知素子を、オゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素および酸およびグリセリンの混合物を透明な多孔体の孔中に配置したものであるようにした場合、この検知素子をオゾンガスが存在し、且つオゾン以外の酸性ガスが多く存在する雰囲気中に晒すと、酸性ガスの妨害を受けにくい状態で、検知素子の孔内に付着したオゾンガスにより、例えば色素に含まれるインジゴ環の炭素炭素の二重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色が変わり第1の透過率と第2の透過率に差が発生することによりオゾンガスを検出する。

【0021】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

なお、実施の形態を説明するための全図において、同一機能を有するものは同一符号を用い、繰り返しの説明は省略する。

【0022】

(実施の形態1)

実施の形態1にかかるオゾンガスの検出方法について説明する。

まず、検知素子の作製方法について説明する。

図1(a)から図1(c)は、本発明の実施の形態にかかるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する説明図である。

図1(a)に示すように、色素としてオレンジIを水とエタノールの混合液に溶解した検知剤溶液101を、容器102中に作製する。ここで、オレンジIの濃度は0.2%とした。

次に、図1(b)に示すように、この検知剤溶液101に、平均孔径4nmの多孔質ガラスである多孔体103を浸漬する。本実施の形態1においては、多孔体103として、コーニング社製のバイコール7930を用いた。また、この多孔体のサイズは、8(mm)×8(mm)で厚さ1(mm)のチップサイズとした。

【0023】

上述した多孔体103を検知剤溶液101に24時間浸漬することにより、多孔体103の孔内に検知剤溶液を含浸させる。その後、この多孔体103を風乾する。そして、図1(c)に示すように、窒素ガス気流中に24時間以上放置して乾燥させ、検知素子103aを作製する。

なお、ここでは検知素子が板状である場合について説明したが、この形状に限るものではなく、ファイバ状の形状であってもよい。

次に、その検知素子103aを用いたオゾンガスの検出方法について説明する。

図1(d)から図1(f)は、本発明の実施の形態にかかるオゾンガスの検出方法について説明する説明図である。

図1(d)に示すように、この検知素子103aの厚さ方向の吸光度を測定する。図1(d)において、 I_0 は入射信号光強度、 I は透過光強度である。この場合、吸光度は $\log_{10}(I_0/I)$ により示される。

【0024】

次に、図1(e)に示すように、例えば100ppbの濃度のオゾンが存在す

る検出対象の空気 104 中に、その検知素子 103a を 3 時間晒す。その後、この検知素子 103a を検出対象の空気 104 中より取り出す。その後、図 1 (f) に示すように、この検知素子 103a の厚さ方向の吸光度を再び測定する。

この 2 回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図 2 に示す。この測定において、透過光測定波長が 350 nm 以下は、検知素子を構成する多孔質ガラス（バイコール 7930）自体の吸収があるために測定していない。

図 2 において、破線は検出対象の空気に晒す前の吸光度の測定結果である。また、実線は検出対象の空気に晒した後の吸光度の測定結果である。

【0025】

実線および破線と共に、水の吸収が波長 1350 nm 付近と 1900 nm 付近に見られる。この吸収は、検出対象空気の湿度および検知素子の放置時間により変化する。従って、検知素子 103a を用いたオゾンガスの検出方法の有効な測定波長範囲は、350 nm～1000 nm であると判断される。

また、波長 400 nm～600 nm の範囲、特に 480 nm 付近において、実線と破線との間に大きな違いがみられる。検知素子 103a を検出対象の空気に晒した後の吸光度の測定では、波長 480 nm における吸収が減少している。従って、検知素子 103a を検出対象の空気に晒すことにより、検知素子中の色素が分解され新たな分解物が生成されていることになる。この生成物はオレンジ I の分子骨格に含まれるジアゾ基が分解したものと推定できる。

【0026】

また、図 3 に示すように、上述した製造方法により作製された多孔体である検知素子 302 は、例えば平均孔径が 20 nm 以下の孔 301 を複数備えた透明なマトリクス吸着剤である。また、この検知素子（多孔体）302 の孔 301 中には、色素が配置されている。この多孔体を空気中に晒すと、実際には、空気中の水分が孔内に吸着して薄い水の膜を作る。その結果、この多孔体である検知素子 302 の孔 301 の内壁には、色素が溶解している水溶液（検知剤液）の薄い膜 303 が形成された状態となっている。

検知素子（多孔体）302 の孔 301 内に入ってきたオゾン分子 304 は、色素と出会って、ジアゾ基を攻撃し、分子全体に伸びていた π 電子系を 2 つに分断

する。分断された分子はもはや 480 nm 付近の吸収は持たず、多孔体 302 の色は薄くなる。

【0027】

従って、例えば、分光光度計（吸光光度計）によりその検知素子の吸収スペクトルを測定することにより、分解された分子の定量測定を行うことができる。この定量測定により間接的にオゾンガスの測定を行うことができる。

ここで、例えば、多孔体を色素の光吸収波長域において光を透過する材料から構成することにより、オゾンガスを吸着させた多孔体の光吸収特性を測定することができる。この光吸収特性の測定により、吸着したオゾンガスの検出を行うことができる。

【0028】

上述したように、本実施の形態 1 では、オゾン濃度が 100 ppb の検出対象の空気中に、検知素子を 24 時間晒した場合について測定を行った。また、図 2 に示したように、吸光度測定の結果は、波長 480 nm における吸光度の変化が 0.17 程度と高く、高感度な 100 ppb レベルのオゾンガスの検出ができる。

吸光度の測定は、吸光光度計の薄膜測定用ホルダに、この検知素子 103a を固定することにより行うことができる。この吸光度の測定から、吸光度の差と濃度の関係を求めることにより、ppb レベルの定量測定を行うことができる。

【0029】

また、感度指数として、暴露量（濃度（ppb）×暴露時間（時間））当たりの最大吸収波長での吸光度変化を求めた。

本実施の形態 1 の場合は、図 2 に示すように、100 ppb のオゾンガスに 24 時間暴露した際の吸光度の変化は 0.17 であるため、感度指数は $7.1 \times 10^{-5} \text{ ppb}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ となり、非常に高い感度が得られた。

【0030】

実施の形態 1 においては、色素としてオレンジ I を用いた場合について説明したが、オレンジ II、オレンジ G、メチルオレンジ、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、フクシン、ビスマルクブラウン、メチルイエロー、アシドク

ロムバイオレットK、インジゴ、インジゴカルミンなどを用いるようにしてもよい。

また、色素として、ジアゾ基を有する芳香族化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンを用いてもよい。この色素を用いることにより、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出できる。

【0031】

また、色素として、ジアゾ基を有する芳香族化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンを有すると共に、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1～3級アミノ基を有するようにしてもよい。この色素を用いることにより、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出できると共に、色素の安定性が得られ、より安定的にオゾンを検出できる。

【0032】

また色素を多孔体の孔内に導入する方法として、検知剤溶液を用いて多孔体に含浸させて孔中に導入して乾燥させる方法について説明したが、この他に、蒸着して孔中に導入する方法により行ってもよい。また、他の化合物と混合し、ゾルゲル法により多孔体を作製する際に色素を孔中に導入する方法により行ってもよい。

【0033】

実施の形態1によれば、多孔体の孔内に色素を備えた検知素子103aを用いることにより、検出対象のオゾンガスの吸着面積が増大し、従来の方法に比較して感度および蓄積容量を増大させることができる。

また、実施の形態1によれば、検知素子103aを構成している多孔体が、およそ350nm～1000nmの波長領域において、高い透過率を有しているので、検知素子の透過率を測定することにより、オゾンが検知素子に吸着することで分解される色素の吸光度の変化を測定できる。すなわち、検知素子103aを検出対象の空気に晒す前と晒した後とで検知素子の吸光度を測定することにより、検知素子103aに吸着したオゾンガスの検出ができ、オゾンガスの検出を容易に行うことができる。また、吸光度の測定においては、単一ピークの変化を見ればよいので、測定が容易である。

【0034】

また、この実施例 1 における検知素子によれば、図 4 に示すように、測定対象の空気におけるオゾンガス濃度が高くなると、その検知素子の所定の波長における光の透過率が増加していく。その所定の波長は、ここではおよそ 480 nm である。

実施の形態 1 によれば、小型な検知素子 103a を用い、この光学的な変化によりオゾンガスの検出ができるので、非常に簡便に精度良くオゾンガスを検出できるという効果を有している。

ここで、検知素子を、多孔質ガラス（ほう珪酸ガラス）から構成した場合、その平均孔径を 20 nm 以下とすることにより、可視 UV 波長領域（波長 200 nm～2000 nm）での透過スペクトルの測定において、可視光領域（350 nm～800 nm）では光が透過した。しかし、平均孔径がそれ以上となると、可視領域で急激な透過率の減少が観測された。

【0035】

以上の結果を図 5 に示す。図 5 では、点線が石英ガラスの透過率を示し、1 点鎖線がほう珪酸ガラスからなる孔径 2.5 nm の多孔体の透過率を示し、実線が上述した実施の形態 1 で用いたバイコール 7930 の透過率を示し、破線がほう珪酸ガラスからなる孔径 20 nm の多孔体の透過率を示している。なお、1 点鎖線と破線で示すサンプルは、ゲルテック社製のものである。また、すべて、透過率測定方法に用いた試料の厚さは 1 mm とした。

図 5 に示した結果から、多孔体は、平均孔径が 20 nm 以下とすることが好ましいことがわかる。また、350 nm～800 nm の可視領域で透明な多孔体を用いることが好ましい。なお、上述した実施の形態 1 においては、多孔体の比表面積は 1 g 当たり 100 m² 以上である。

【0036】

（実施の形態 2）

次に、本発明の実施の形態 2 にかかるオゾンガスの検知素子について説明する。

まず、実施の形態 2 にかかるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明す

る。

図 1 (a) に示すように、アルカリ溶液として炭酸ナトリウムを水に溶解した液を作製した。ここで炭酸ナトリウムの濃度は 5 % とした。

次に、図 1 (b) に示すように、このアルカリ溶液に、平均孔径 4 nm の多孔体を、2 時間浸漬させ、その後純水で洗浄した。

この多孔体は、実施の形態 1 において説明したものと同様であり、コーニング社製のバイコール 7930 を用いた。また、多孔体は 8 (mm) × 8 (mm) で厚さ 1 (mm) のチップサイズとした。

【0037】

次に、フクシンをエタノールに溶解することにより検知剤溶液を作製した。ここで、フクシンの濃度は 0.002 % とした。次に、この検知剤溶液にアルカリ溶液を浸漬し、純水で洗浄した後の多孔体を 2 時間浸漬し、多孔体の孔内に検知剤溶液を含浸させた。その後、この多孔体を風乾させ、その後窒素ガス気流中に半日間以上放置して乾燥させる。このようにして、実施の形態 2 にかかる検知素子を作製した。

また、比較の検知素子を、上述した作製方法において、アルカリ溶液の代わりに純水に浸漬し、その後フクシン溶液に浸漬して作製した。

【0038】

上述のようにして作製した実施の形態 2 にかかる検知素子と比較の検知素子について、吸光度の測定を行った。

図 6 に、実施の形態 2 にかかる検知素子と比較の検知素子とを窒素ガス中に放置した場合の 545 nm の吸光度の変化を示す。

アルカリ処理を行わない比較の検知素子は窒素中でも吸光度が変化するが、アルカリ処理を行った実施の形態 2 にかかる検知素子は吸光度は変化せず安定していることがわかる。

図 7 には、アルカリ処理を行った実施の形態 2 の検知素子を、測定対象の空気に晒す前と晒した後における吸収スペクトルを示す。

破線は、実施例 2 の検知素子を空気に晒す前の吸収スペクトルを示している。実線は、実施の形態 2 の検知素子を 100 ppb の濃度のオゾンガスが存在する

空気中に 24 時間晒した後の吸収スペクトルを示している。

【0039】

図 7 によれば、実線により示される実施の形態 2 の検知素子には、波長 545 nm の吸収の減少が見られる。これは、オゾンによりフクシン分子中のフクソイミン環が壊され、 π 電子系が分断されたためであると推測される。

また、その吸光度変化も 0.1 程度と高く、この実施の形態 2 の検知素子を用いたオゾンガスの検出でも、高感度な ppb レベルのオゾンガスの検出ができることがわかる。

実施の形態 1 と同様に、実施の形態 2 についても、図 7 を参照して感度指数を求めると $4.2 \times 10^{-5} \text{ ppb}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ となり、非常に高い感度が得られる。

【0040】

(実施の形態 3)

次に、本発明の実施の形態 3 にかかるオゾンガスの検知素子について説明する。

まず、実施の形態 3 にかかるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する。

図 1 (a) に示すように、色素としてメチルオレンジと、酸性ガス吸収体としてトリエタノールアミンとを水に溶解した検知剤溶液を作製した。ここでメチルオレンジの濃度は 0.35%、トリエタノールアミンの濃度は 1.0% とした。

次に、図 1 (b) に示すように、その検知剤溶液に、平均孔径 4 nm の多孔体を浸漬させた。この多孔体は、上述した実施の形態 1 において説明したものと同様であり、コーニング社製のバイコール 7930 を用いた。多孔体は、8 (mm) \times 8 (mm) で厚さ 1 (mm) のチップサイズとした。

【0041】

多孔体を検知剤溶液に浸漬させ、2 時間放置し、この多孔体の孔内に検知剤溶液を含浸させた。その後、この多孔体を風乾させ、その後窒素ガス気流中に半日間放置して乾燥させる。このようにして、実施の形態 3 にかかる検知素子を作製した。

上述のようにして作製した実施の形態 3 にかかる検知素子について、吸光度の

測定を行った。

図 8 には、実施の形態 3 の検知素子を、測定対象の空気に晒す前と晒した後の吸収スペクトルを示す。破線は測定対象の空気に晒す前の吸収スペクトルを示している。実線は、実施の形態 3 の検知素子を 100 ppb の濃度のオゾンガスが存在する空気中に 24 時間晒した後の吸収スペクトルを示している。

図 8 に示すように、実線により示される実施の形態 3 の検知素子には、波長 510 nm 付近の吸収の減少が見られる。この減少は 0.3 程度であり、充分高感度な ppb レベルのオゾンガスの検出が可能であることがわかる。

【0042】

実施の形態 1 と同様に、実施の形態 3 にかかる検知素子について、図 8 を参照して感度指数を求めると $1.3 \times 10^{-4} \text{ ppb}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ となる。

また、比較の検知素子を、上述した作製方法において、トリエタノールアミンを除いて作製した。この比較の検知素子を用いて、酸性ガスである NO_2 の妨害の影響を調べた。この結果、比較の検知素子では NO_2 の妨害が観測されたが、実施の形態 3 の検知素子では NO_2 の妨害が観測されなかった。

【0043】

実施の形態 3 においては、色素としてメチルオレンジを用いた場合について説明したが、ジアゾ基を有する芳香族化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンを用いてもよい。この色素を用いることにより、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出できる。

また、色素として、ジアゾ基を有する芳香族化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンを有すると共に、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは 1～3 級アミノ基を有するようにしてもよい。この色素を用いることにより、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出できると共に、色素の安定性が得られ、より安定的にオゾンを検出できる。

【0044】

(実施の形態 4)

次に、本発明の実施の形態 4 にかかるオゾンガスの検知素子について説明する。

。

まず、実施の形態 4 にかかるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する。

図 1 (a) に示すように、色素としてオレンジ II を水に溶解し検知剤溶液を作製した。ここでオレンジ II の濃度は 0. 2 % とした。次に、この検知剤溶液を、容器 1 0 2 中に満たした。次に、図 1 (b) に示すように、平均孔径 4 n m の多孔体を約 2 時間浸漬させた。この多孔体は、上述した実施の形態 1 において説明したものと同様であり、コーニング社製のバイコール 7 9 3 0 を用いた。多孔体は、8 (mm) × 8 (mm) で厚さ 1 (mm) のチップサイズとした。

【0 0 4 5】

多孔体を検知剤溶液に浸漬させることにより、この多孔体に検知剤溶液を含浸させた。次に、検知剤溶液を含浸させた多孔体を、溶液から取り出して風乾し、その後窒素ガス気流中に半日間以上放置して乾燥させた。このようにして、実施の形態 4 の検知素子を作製した。

このようにして作製した検知素子を、オゾン濃度 1 0 0 p p b の空気に晒したところ、目視状態ではそのオレンジ色が薄くなる変化が見られた。この変化を吸光光度計で測定した。

【0 0 4 6】

図 9 に、実施の形態 4 にかかる検知素子について、吸光度の測定を行った結果を示す。図 9 では、破線は初期の濃いオレンジ色の検知素子の測定結果を示し、実線は色が薄く変化した状態の検知素子の測定結果を示している。この変化は非可逆であった。また、オゾン濃度を 1 0 0 p p b ~ 1 p p m の範囲で変化させたところ、光吸収の強度が異なるだけで、ほぼ同様のスペクトル変化が見られた。

【0 0 4 7】

次に、この検知素子を、オゾン濃度が約 2 0 p p b の大気に晒した場合の、吸光度を図 1 0 に示す。図 1 0 には、破線は初期の濃いオレンジ色の検知素子の測定結果を示し、実線は検体空気に晒した後の測定結果を示している。また、この変化も非可逆であった。以上示したように、実施の形態 4 における検知素子を用いた場合においても、オゾンガスの検出ができる。さらに、大気中におけるオゾンガスを検出することができる。

【0048】

実施の形態4においては、色素としてオレンジIIを用いた場合について説明したが、ジアゾ基を有する芳香族化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンを用いてもよい。この色素を用いることにより、他のガスが存在してもオゾンを特異的に検出できる。

また、色素として、ジアゾ基を有する芳香族化合物、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセンを有すると共に、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1～3級アミノ基を有するようにしてもよい。この色素を用いることにより、他のガスが存在してもオゾンを特異的に検出できると共に、色素の安定性が得られ、より安定的にオゾンを検出できる。

【0049】

(実施の形態5)

次に、本発明の実施の形態5にかかるオゾンガスの検知素子について説明する。

まず、実施の形態5にかかるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する。

図1(a)に示すように、色素としてインジゴカルミン二ナトリウム塩を水に溶解して、更に塩酸を添加して、インジゴカルミン二ナトリウム塩0.3%、塩酸1Nの水溶液を作製し、この水溶液を検知剤溶液101とした。

この検知剤溶液101を、容器102中に満たした。次に、図1(b)に示すように、この検知剤溶液101に、平均孔径4nmの多孔質ガラスである多孔体103を浸漬した。この多孔体103は、上述した実施の形態1において説明したものと同様であり、コーニング社製のバイコール7930を用いた。また、多孔体は8(mm)×8(mm)で厚さ1(mm)のチップサイズとした。

【0050】

多孔体103を、検知剤溶液101に24時間浸漬し、多孔体103の孔内に検知剤溶液を含浸させた。次に、検知剤溶液を含浸させた多孔体を、溶液から取り出して風乾し、その後、図1(c)に示すように、窒素ガス気流中に24時間以上放置して乾燥させた。このようにして、実施の形態5の検知素子103aを

作製した。

【0051】

次に、図1（d）に示すように、この検知素子103aの厚さ方向の吸光度を測定する。

次に、図1（e）に示すように、例えば20ppbの濃度のオゾンが存在する検出対象の空気104中に、その検知素子103aを2時間晒す。その後、この検知素子103aを検出対象の空気104中より取り出し、図1（f）に示すように、この検知素子103aの厚さ方向の吸光度を再び測定する。

【0052】

この2回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図11に示す。透過光測定波長350nm以下は、検知素子を構成する多孔質ガラス（バイコール7930）自体の吸収があるために測定していない。

図11において、破線は検出対象の空気に晒す前の吸光度の測定である。また実線は、検出対象の空気に晒した後の吸光度の測定結果である。

図11を参照すると、波長500nm～700nmの範囲、特に600nm付近において、実線と破線との間に大きな違いが見られる。つまり、検出対象の空気に晒した後の吸光度の測定では、波長600nmにおける吸収が減少している。従って、検出対象の空気に晒すことにより、検知素子中の色素が分解され新たな分解物が生成されていることになる。この生成物はインジゴカルミン二ナトリウム塩の分子骨格に含まれるC=C結合が分解したものと推定できる。

【0053】

また、検知剤溶液に塩酸を入れないときに得られる検知素子の600nmの吸光度は、検知剤溶液に塩酸を入れたときに得られる検知素子の600nmの吸光度の100分の1であった。塩酸を入れることにより600nm付近の吸光度が大きくなる。従って、多孔体中に多くの色素が浸入していると推定される。

上述した製造方法により作製された検知素子は、図3に示すように、例えば平均孔径が20nm以下の孔301を複数備えた透明なマトリクス吸着剤である。また、この検知素子（多孔体）302の孔301中には、色素が配置されている。この多孔体を空気中に晒すと、実際には、空気中の水分が孔内に吸着して薄い

水の膜を作る。その結果、この多孔体である検知素子 302 の孔 301 の内壁には、色素が溶解している水溶液（検知剤液）の薄い膜 303 が形成された状態となっている。

【0054】

検知素子（多孔体）302 の孔 301 内に入ってきたオゾン分子 304 は、色素と出会って、炭素と炭素との二重結合を攻撃し、分子全体に伸びていた π 電子系を 2 つに分断する。分断された分子はもはや 600 nm 付近の吸収は持たず、多孔体の色は薄くなる。

従って、例えば、分光光度計（吸光光度計）によりその吸収スペクトルを測定すれば、分解された分子の定量を行うことができる。この定量測定により、間接的にオゾンガスの測定を行うことができる。

ここで、例えば、多孔体を色素の光吸収波長域において光が透過する材料から構成することにより、オゾンガスを吸着させた多孔体の光吸収特性を測定することができる。この光吸収特性の測定により、吸着したオゾンガスの検出を行うことができる。

【0055】

吸光度の測定は、実施の形態 1 において説明した方法を同様に、吸光光度計の薄膜測定用ホルダに、この実施の形態 5 の検知素子 103a を固定することにより行うことができる。この吸光度の測定から、吸光度の差と濃度の関係を求めることにより、ppb レベルの定量測定を行うことができる。

また、実施の形態 1 において説明したように、感度指数として、暴露量（濃度（ppb） \times 暴露時間（時間））当たりの最大吸収波長での吸光度変化を求めた。

本実施の形態 5 の場合は、図 11 に示すように、20 ppb のオゾンガスに 2 時間暴露した際の吸光度の変化は 0.009 であるため、感度指数は $2.5 \times 10^{-4} \text{ ppb}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ となり、非常に高い感度が得られた。

【0056】

実施の形態 5 においては、色素としてインジゴカルミン二ナトリウム塩を用いた場合について説明したが、インジゴ、インジゴカルミン三カリウム塩などを用

いるようにしてもよい。

また色素を多孔体の孔内に導入する方法として、溶液として多孔体に含浸させて孔中に導入して乾燥する方法について説明したが、この他に、蒸着して孔中に導入する方法により行ってもよい。また、他の化合物と混合し、ゾルゲル法により多孔体を作製する際に色素を孔中に導入する方法により行ってもよい。

【0057】

実施の形態5によれば、多孔体の孔内に色素を備えた検知素子を用いることにより、検出対象のオゾンガスの吸着面積が増大し、従来の方法と比較して感度および蓄積容量を増大させることができる。

また、実施の形態1によれば、検知素子103aを構成している多孔体が、おおよそ350nm～1000nmの波長領域において、高い透過率を有している。このため、検知素子の透過率を測定することにより、オゾンが検知素子に吸着することで分解される色素の吸光度の変化を測定できる。すなわち、検知素子を検出対象空気に晒す前と晒した後とで検知素子の吸光度を測定することにより、検知素子103aに吸着したオゾンガスの検出ができ、オゾンガスの検出を容易に行うことができる。また、吸光度の測定においては、単一ピークの変化を見ればよいので、測定が容易である。

【0058】

また、実施の形態5における検知素子によれば、図4に示すように、測定対象の空気におけるオゾンガス濃度が高くなると、その検知素子の所定の波長における光の透過率が増加していく。その所定の波長は、ここではおおよそ600nmである。

また、実施の形態5によれば、小型な検知素子103aを用い、この光学的な変化によりオゾンガスの検出ができるので、非常に簡便に精度良くオゾンガスが検出できるという効果を有している。

【0059】

ここで、検知素子を構成する多孔質ガラス（ほう珪酸ガラス）から構成した場合、その平均孔径を20nm以下とすることで、可視UV波長領域（波長200nm～2000nm）での透過スペクトルの測定において、可視光領域（350

nm～800 nm) では光が透過した。しかし、平均孔径がそれ以上となると、可視領域で急激な透過率の減少が観測された。従って、上述した多孔体は、平均孔径が20 nm以下とするほうが望ましい。また350 nm～800 nmの可視領域で透明な多孔体を用いるほうが望ましい。上述した実施の形態5においては、多孔体の比表面積は1 g 当たり 100 m²以上である。

【0060】

(実施の形態6)

次に、本発明の実施の形態6にかかるオゾンガスの検知素子について説明する。

まず、実施の形態6にかかるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する。

図1 (a) に示すように、色素としてインジゴカルミン二ナトリウム塩と、酸として塩酸およびグリセリンとを水に溶解した検知剤溶液を作製した。ここでインジゴカルミン二ナトリウム塩の濃度は0.4%、塩酸の濃度は1 N、グリセリンの濃度は1.0%とした。次に、図1 (b) に示すように、この検知剤溶液に、平均孔径4 nmの多孔体を浸漬させた。この多孔体は、上述した実施の形態1において説明したものと同様であり、コーニング社製のバイコール7930を用いた。多孔体は、8 (mm) × 8 (mm) で厚さ1 (mm) のチップサイズとした。

多孔体を検知剤溶液に24時間浸漬させ、この多孔体の孔内に検知剤溶液を含浸させた。その後、この多孔体を風乾させ、その後乾燥空気気流中に1日間放置して乾燥させる。このようにして、実施の形態6にかかる検知素子を作製した。

【0061】

上述のようにして作製した実施の形態6にかかる検知素子について、吸光度の測定を行った。

図12に、この実施の形態6の検知素子を、測定対象の空気に晒す前と晒した後の吸収スペクトルを示す。図12において、破線は測定対象の空気に晒す前の吸収スペクトルを示している。実線は100 ppbの濃度のオゾンガスが存在する空気中に2時間晒した後の吸収スペクトルを示している。

【0062】

図12に示すように、実線により示される実施の形態6の検知素子には波長600nm付近の吸収が減少している。この減少は0.05程度であり、充分高感度なppbレベルのオゾンガスの検出ができることを示している。

また、上述した作製方法において、グリセリンを除いて、比較の検知素子を作製した。この比較の検知素子を用いて、酸性ガスであるNO₂の妨害の影響を調べた。その結果、比較の検知素子ではNO₂の妨害が観測されたが、実施の形態6の検知素子ではNO₂の妨害が観測されなかった。

実施の形態1から6においては、検知素子を板状とした場合について説明したが、これに限るものではなく、例えばファイバ状に形成してもよい。

【0063】

(実施の形態7)

次に、本発明の実施の形態7について説明する。

実施の形態7にかかるオゾンガスの検出装置は、図13に示すように、発光部1001、検知素子1002、受光部1003、変換増幅部1004、A/D変換部1005、および出力検出部1006を有する。

例えば、所定の波長の光を発するLEDからなる発光部1001からの発光光を、検知素子1002に照射し、この検知素子1002からの透過光を受光部1003で受光する。この受光部1003では、受光光を光電変換して信号電流を出力する。また、変換増幅部1004では、その出力された信号電流を増幅して電流-電圧変換する。また、A/D変換部1005では、その電圧信号をデジタル信号に変換する。そして、出力検出部1006よりそのデジタル信号が検出結果として出力される。

【0064】

ここで検知素子1002は、例えば、前述した実施の形態1～6にかかる検知素子である。また、発光部1001には、例えば、470nmの発光波長を有する青色LEDを用いることができる。

例えば、実施の形態1にかかる検知素子を備えた検出装置を用いて、オゾン濃度50ppb～500ppbの乾燥空気雰囲気および大気中でのオゾンガスの検

出を行った。この結果、上述したように、検知素子がオゾンガスに晒されていない初期状態とは異なった出力が得られる。

このように、この実施の形態 7 によれば、オゾンガスの検出装置を簡単に構成できる。

【0065】

(実施の形態 8)

以下、本発明の実施例 8 について説明する。

実施の形態 8 にかかるオゾンガスの検出装置は、図 14 に示すように、基板 1101、LED 1102、フォトランジスタ 1103、端子板 1104、電池 1105、スイッチ 1106、および抵抗 1107、1108 を有する。

12cm×6cm 程度の基板 1101 上に、波長 470nm の青色の光を発光する LED 1102 と、この LED 1102 の発光面に対向して受光面が配置されるように、フォトランジスタ 1103 を配置する。このフォトランジスタ 1103 は、400nm～1100nm の波長域に光感度を有する。また、LED 1102 とフォトランジスタ 1103 には、端子板 1104 を介して直列に接続配置した 2 つの単 3 の電池 1105 から電源が供給される構成となっている。

【0066】

また、それら光源への電源の供給は、スイッチ 1106 によりオンオフ出来るように構成されている。すなわち、端子板 1104 の端子を利用して回路を組み立てている。端子番号 1 にフォトランジスタ 1103 の配線を、端子番号 2 にスイッチ 1106 の配線を、端子番号 3 に LED 1102 の配線を、端子番号 4 にスイッチ 1106 と電池 1105 の配線を、端子番号 5 に電池 1105 と LED 1102 とフォトランジスタ 1103 の配線をそれぞれ接続する。

また、フォトランジスタ 1103 からの出力電圧が、1桁 (V) のオーダーとなるように、抵抗 1107、1108 を設ける。

また、LED 1102 とフォトランジスタ 1103 の間に、前述した実施の形態 1～6 にかかる検知素子 1110 を配置し、端子板 1104 の端子番号 1 と端子番号 2 の間に電圧計を接続して電圧を測定することで、このオゾンガス検出

装置では、検知素子 1110 に吸着したオゾンガスの測定を行う。

【0067】

このように、この実施の形態 8 によれば、12 cm×6 cm 程度の面積中に、精度の良いオゾンガスの検出装置を構成できる。また、一般に市販されている電池を電源として構成できるので、より簡便にオゾンガスの検出ができる。

【0068】

【発明の効果】

本発明による効果を以下に示す。

本発明のオゾンガスの検知素子は、透明な多孔体と、この多孔体の孔内に、オゾンガスと反応して分解する色素を少なくとも備えるようにした。

このようにして構成した結果、オゾンガスの検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると、その結果色素を分解するので、オゾンガスの検知素子の色が薄くなる状態となる。従って、このオゾンガスの検知素子は、その色の変化を見ればオゾンガスが検出できるので、このオゾンガスの検知素子を用いることで、従来の手法に比較してより簡便に精度良くオゾンガスを検出することができる。

【0069】

また、上記多孔体の孔内に色素とともにアルカリとを備えたことにより、窒素中でも吸光度は変化せず安定させることができる。

また、多孔体の孔内に色素とともに酸性ガス吸収剤とを備えたことにより、NO₂による妨害を受けることなくオゾンの検出ができる。

また、酸性ガス吸収剤をグリセリンもしくはトリエタノールアミンとした場合には、NO₂による妨害を受けることなくオゾンの検出が可能となる効果がより一層向上する。

また、多孔体の平均粒径は、色素が入り込める以上の大きさで、且つ、20 nm 以下とすることにより、可視 UV 波長領域（波長 200 nm～2000 nm）での吸収スペクトルの測定において、可視光領域（350 nm～800 nm）での光を透過させることができる。

【0070】

また、色素はベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物であって、ジアゾ基を有するようにした場合には、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出することができる。

また、色素は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物であって、ジアゾ基を有するとともに、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1級～3級アミノ基を有する場合には、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出することができるとともに、色素の安定性が得られ、より安定的にオゾンを検出することができる。

【0071】

また、色素としてトリフェニルメタン色素が用いられた場合には、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出することができる。

また、色素としてフクソイミン環を有する色素を用いた場合には、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出することができる。

また、色素としてインジゴ環を有する色素を用いた場合には、他のガスが存在してもオゾンの特異的に検出することができる。

【0072】

また、上記多孔体の孔内に色素とともに酸を備えるようにした。

このようにして構成した結果、オゾンガスの検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると、その結果色素を分解するので、オゾンガスの検知素子の色が薄くなる状態となる。従って、このオゾンガスの検知素子は、その色の変化を見ればオゾンガスが検出できるので、このオゾンガスの検知素子を用いることで、従来の手法に比較してより簡便に精度良くオゾンガスを検出することができる。

【0073】

また、上記オゾンガスの検知素子において、酸は、塩酸、酢酸、および硫酸のいずれか1つであるようにしたことにより、多孔体中に多くの色素を混入させることができる。

また、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の孔内に上記色素と上記酸とともにグリセリンを備えるようにしたことにより、NO₂の妨害を防ぐことがで

きる。

【0074】

また、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の平均孔径は、上記色素が入り込める以上の大きさで、且つ、20nm未満であるようにしたことにより、可視UV波長領域（波長200nm～2000nm）での吸収スペクトルの測定において、可視光領域（350nm～800nm）での光を透過させることができる。

また、上記オゾンガスの検知素子において、色素は、インジコ環を有するようにしたことにより、他の酸性ガスが存在してもオゾンの特異的に検出することができるとともに、色素の安定性が得られ、より安定的にオゾンを検出することができる。

【0075】

また、本発明のオゾンガスの検出装置は、光を放出する発光部と、発光部の光放出面に受光面と対向して配置され、受光面が受光した光量に応じた電気信号を出力する光検出部と、その発光部と光検出部との間に配置された本発明にかかるオゾンガスの検知素子と、光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器とを少なくとも備えるように構成した。

このように構成した結果、検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると、色素を分解するので色が薄くなった状態になる。一方で、発光部から放出された光は検知素子を介して光検出部に入射するので、その検知素子の色の変化が、光検出部の出力した電気信号の変化として電気計器に計測される。従って、このオゾンガスの検出装置を、測定対象とする雰囲気配置することによりオゾンガスの検出を精度良くできる。このため、従来の手法に比較してより簡便に精度良くオゾンガスを検出できるようになる。

【0076】

上記オゾンガスの検出装置において、さらに、発光部は発光ダイオードから構成され、光検出部はフォトランジスタから構成され、加えて、発光ダイオードおよびフォトランジスタに電源を供給する電池と、発光ダイオードおよびフォトランジスタに電池から電源の供給をオンオフするスイッチと、フォトラン

ジスタと電池との間に接続された電気計器としての電圧計と、発光ダイオード、フォトトランジスタ、電池、スイッチ、および、電圧計それぞれを結線するための端子を備えた端子板と、発光ダイオード、フォトトランジスタ、電池、スイッチ、電圧計、および、端子板を配置した基板とを備えるように構成した。

このようにすることにより、小さな面積中に、精度の良いオゾンガスの検出装置を構成できる。また、一般に市販されている電池を電源として構成できるので、より簡便にオゾンガスの検出ができるようになる。

【0077】

本発明のオゾンガス検出方法は、本発明にかかる検知素子の光の透過率を測定して第1の透過率を求める第1の工程と、この検知素子を測定対象の気体中に所定時間晒す第2の工程と、第2の工程の後、検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める第3の工程と、第1の透過率と第2の透過率の差により測定対象中のオゾンを検出する第4の工程とからなる。

このような工程を設けることにより、オゾンガスが存在する雰囲気を検知素子を晒すと、検知素子の孔内に吸着した色素が分解される。従って、検知素子の色の変化して第1の透過率と第2の透過率との差が発生する。このため、オゾンガスの検出を行うことができる。従って、検知素子を測定対象とする雰囲気に晒した後、検知素子の色の変化を見ればよいので、従来の手法に比較してより簡便に、また精度良くオゾンガスを検出できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態にかかるオゾンガスの検出素子の製造方法および検出方法について説明する説明図である。

【図2】 本発明の実施の形態にかかる2回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図3】 本発明の実施の形態にかかる検知素子の構成を示す模式図である。

【図4】 実施の形態1にかかる検知素子におけるオゾン濃度と透過率との関係を示す相関図である

【図5】 ガラスからなる多孔体と、光透過率の関係を示す相関図である。

【図 6】 本発明の実施の形態 2 にかかる検知素子の特性を示す特性図である。

【図 7】 本発明の実施の形態 2 にかかるオゾンガスの検出方法における 2 回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図 8】 本発明の実施の形態 3 にかかるオゾンガスの検出方法における 2 回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図 9】 本発明の実施の形態 4 にかかるオゾンガスの検出方法における 2 回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図 1 0】 本発明の実施の形態 4 にかかるオゾンガスの他の検出方法における 2 回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図 1 1】 本発明の実施の形態 5 にかかるオゾンガスの検出方法における 2 回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図 1 2】 本発明の実施の形態 6 にかかるオゾンガスの他の検出方法における 2 回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図 1 3】 本発明の実施の形態にかかるオゾンガスの検出装置の概略的な構成を示す構成図である。

【図 1 4】 本発明の実施の形態にかかるオゾンガスの検出装置の概略的な構成を示す構成図である。

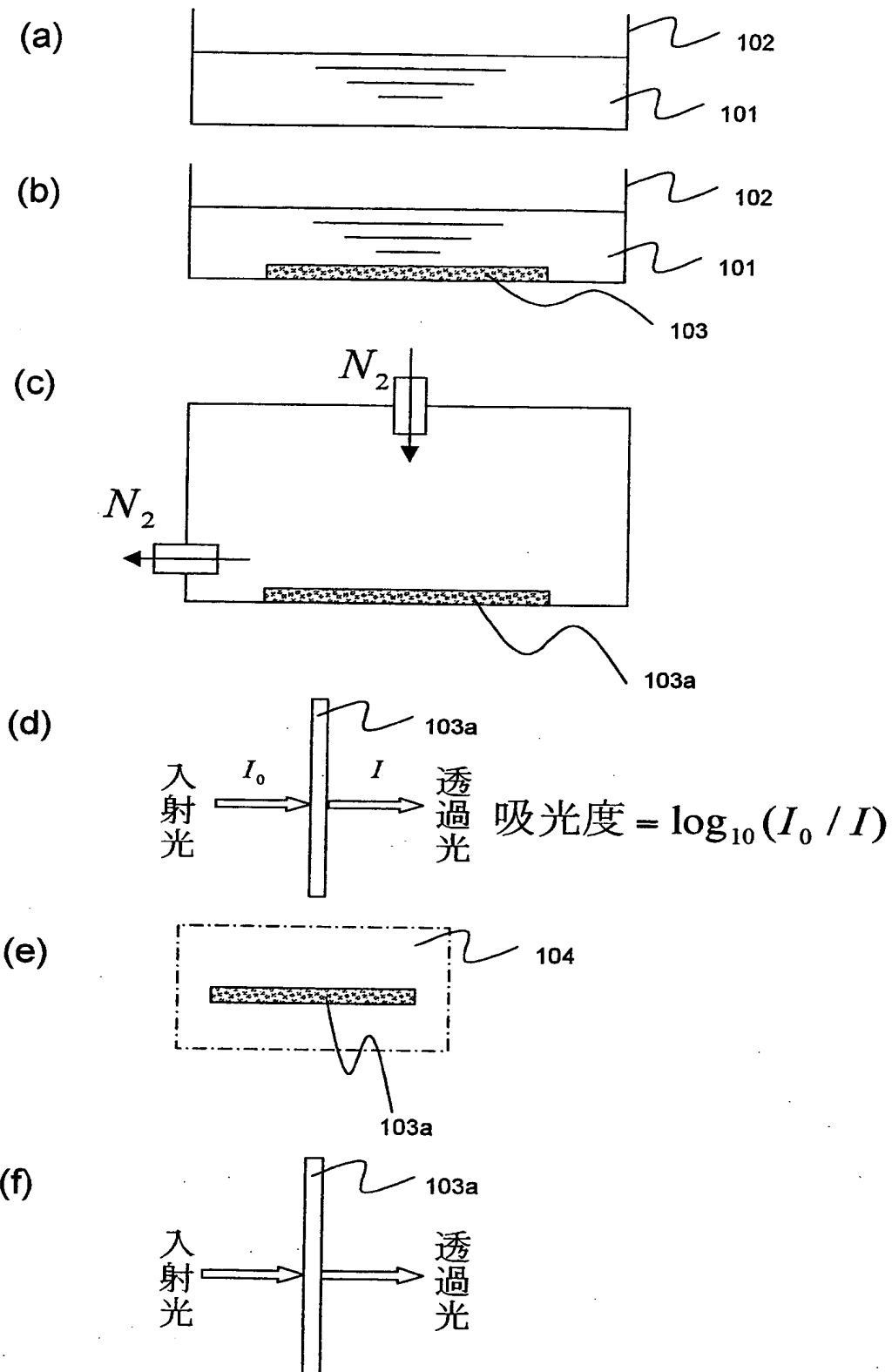
【符号の説明】

1 0 1…検知剤溶液、1 0 2…容器、1 0 3…多孔体、1 0 3 a…検知素子、1 0 4…検出対象の空気、3 0 1…孔、3 0 2…検知素子（多孔体）、3 0 3…水溶液（検知剤溶液）の薄い膜、3 0 4…オゾン分子。

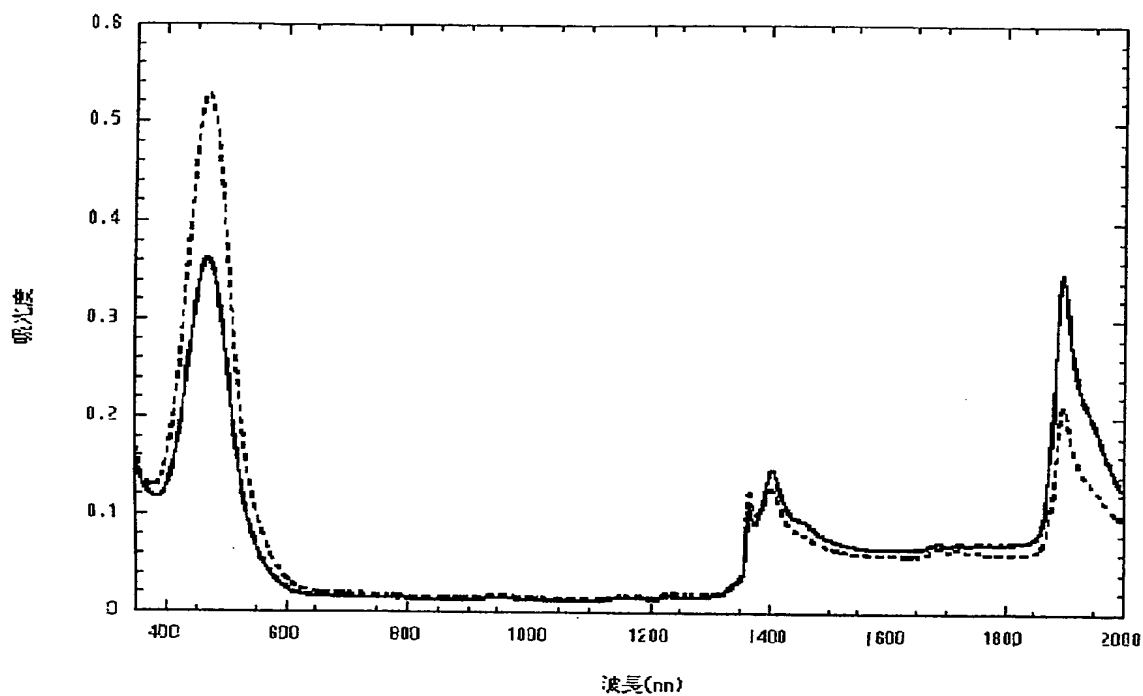
【書類名】

図面

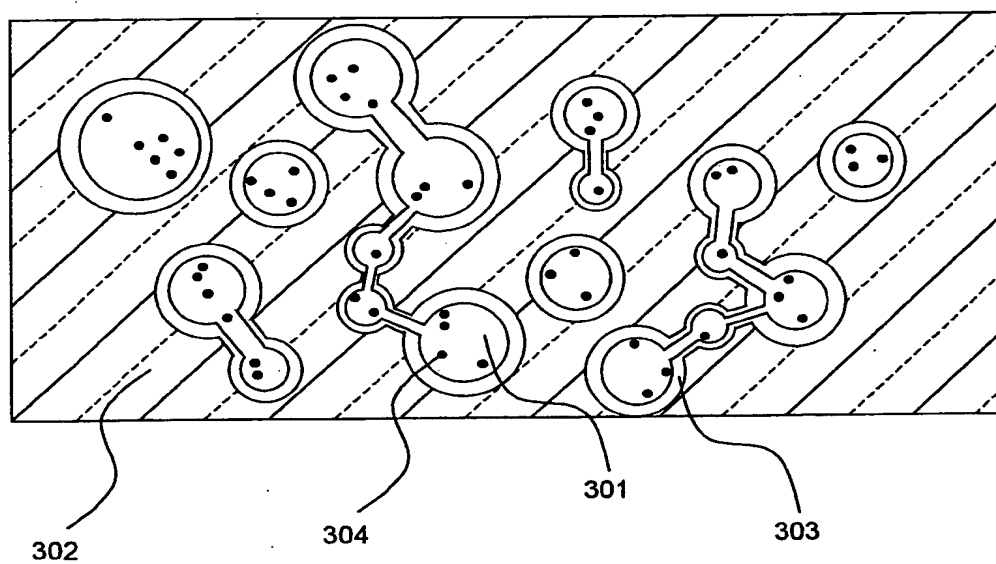
【図 1】



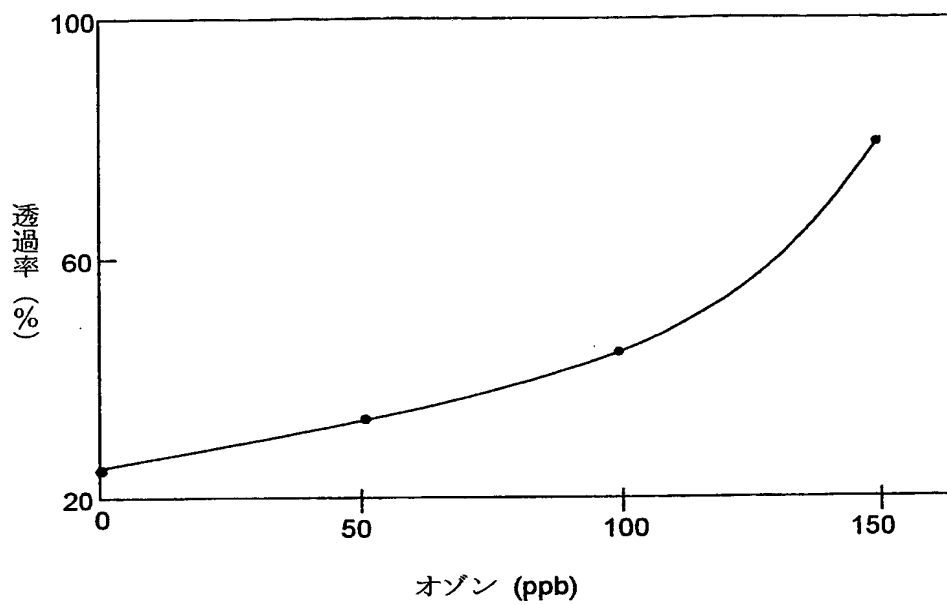
【図 2】



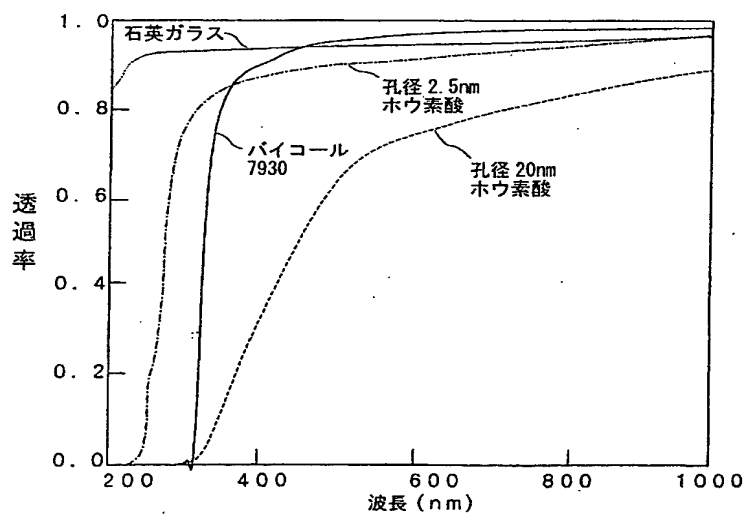
【図 3】



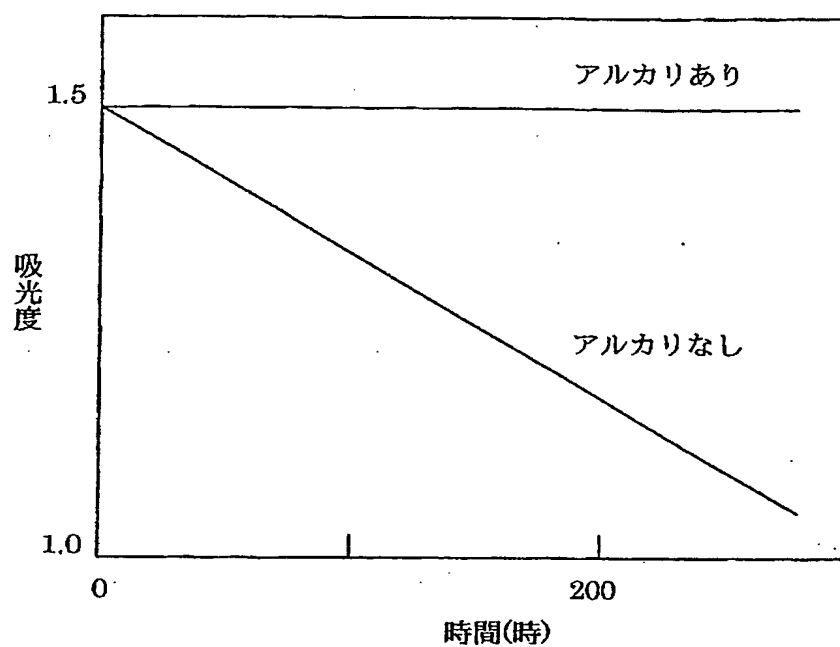
【図 4】



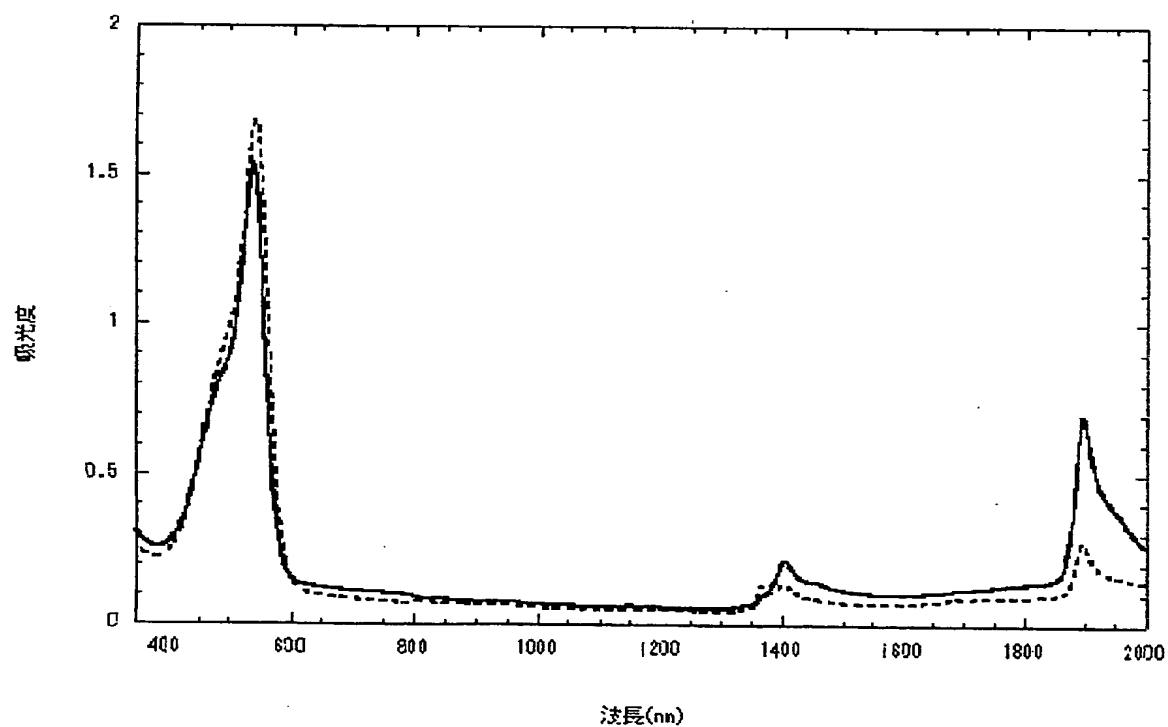
【図 5】



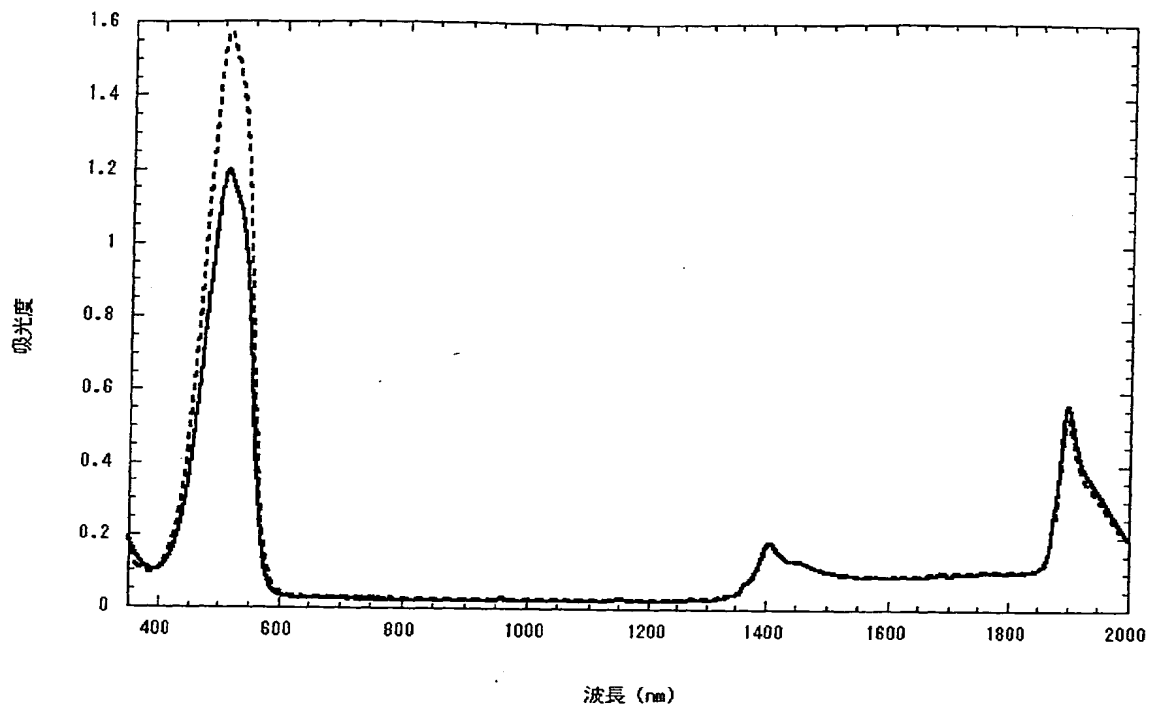
【図 6】



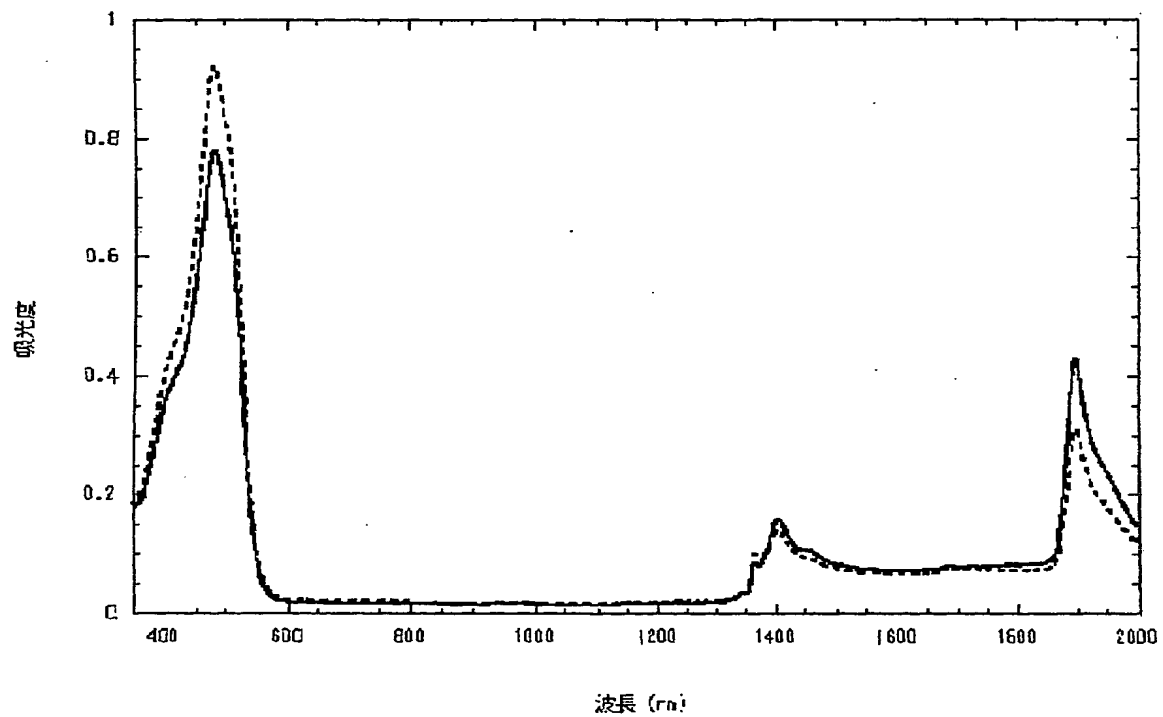
【図 7】



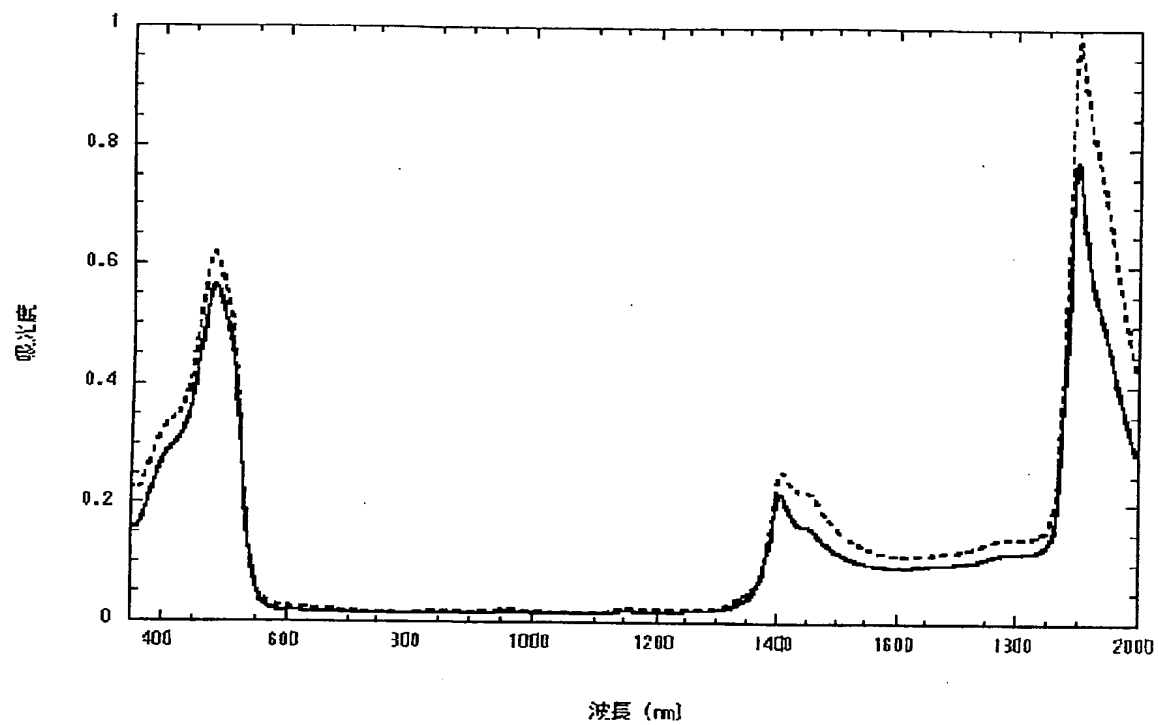
【図 8】



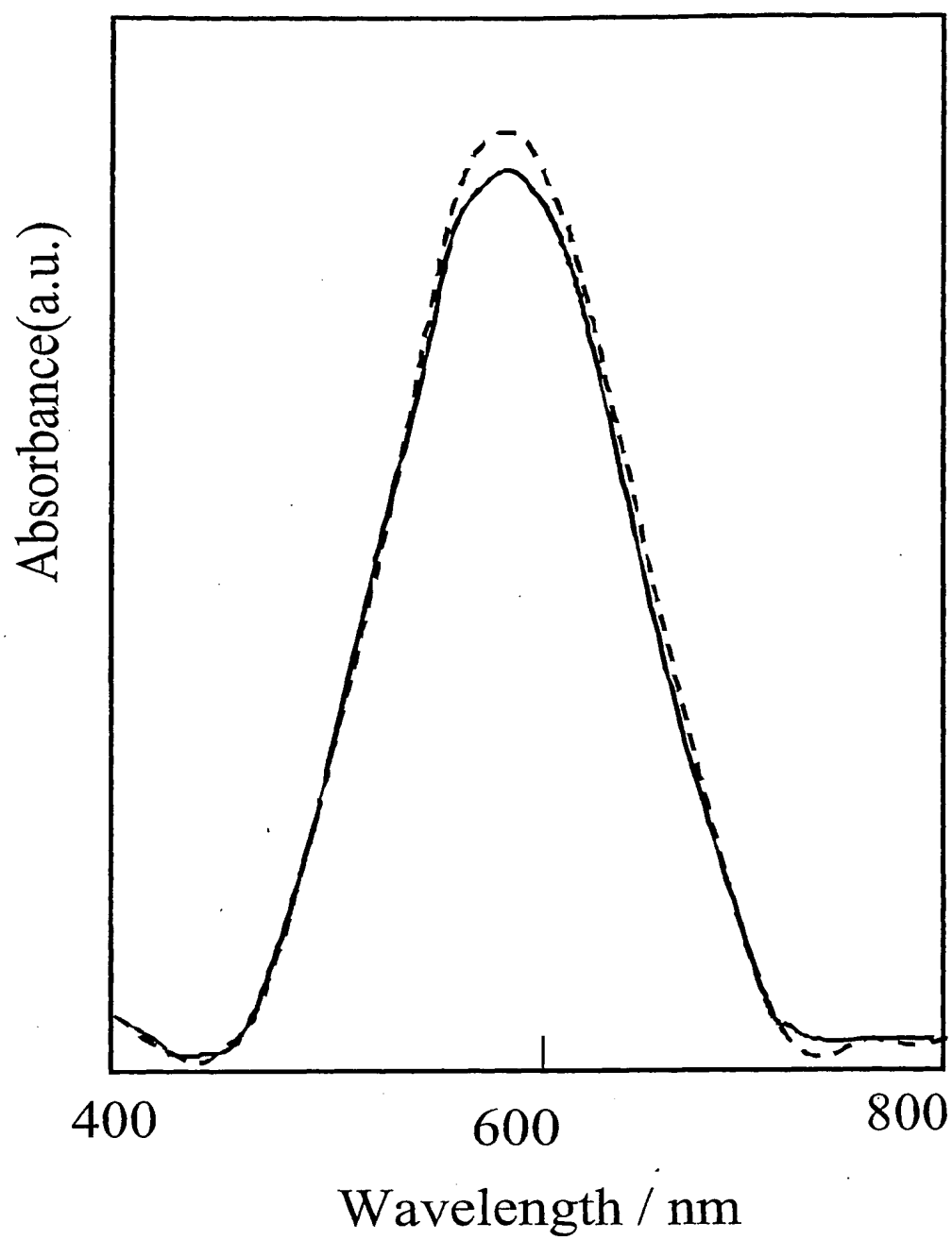
【図 9】



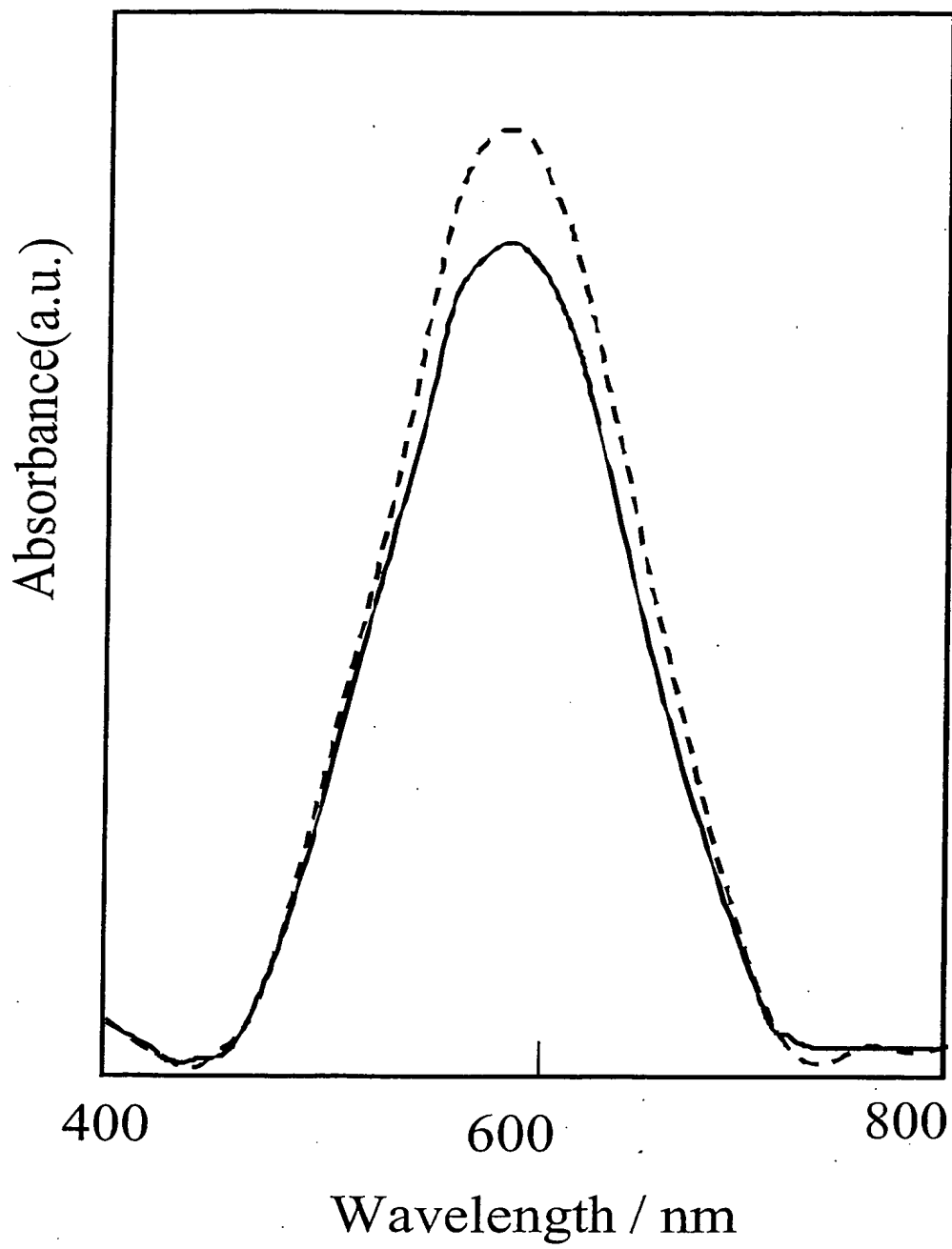
【図 10】



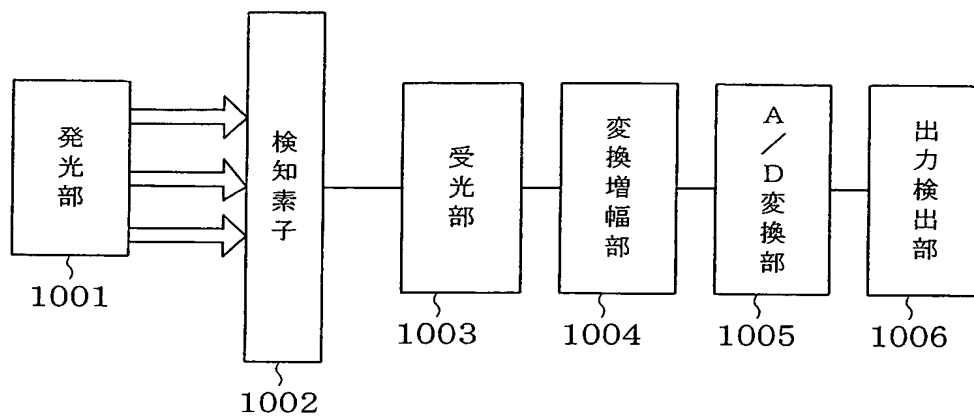
【図 11】



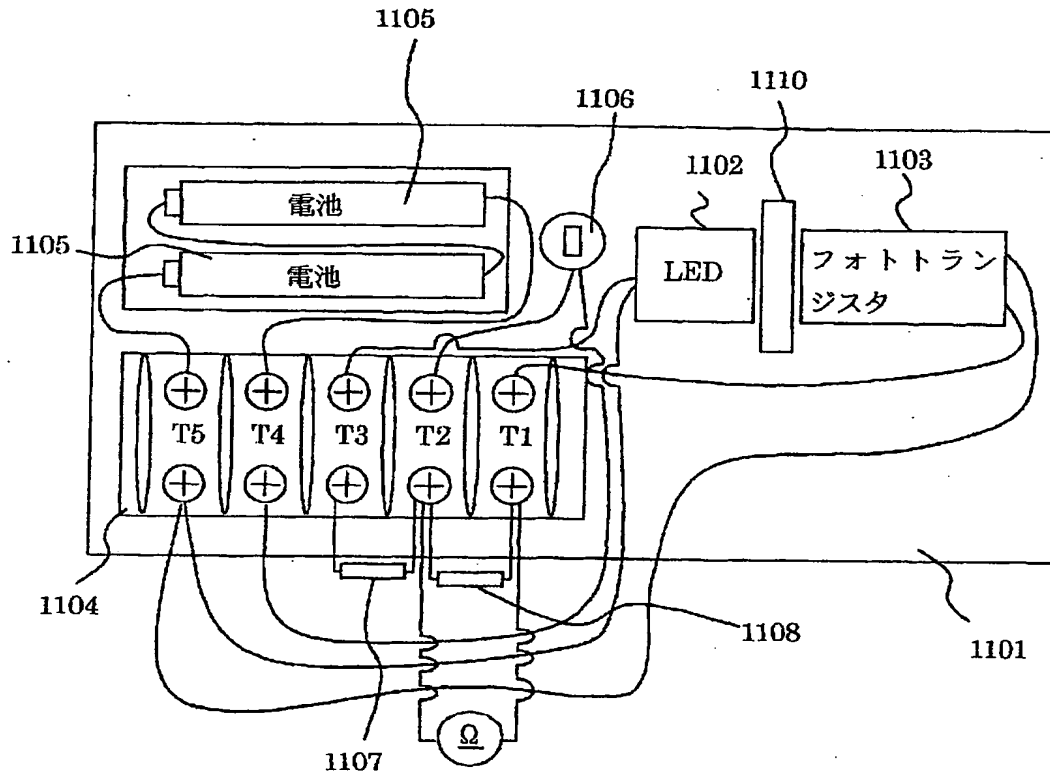
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より簡便に精度良くオゾンガスの検出が可能であり、且つ蓄積的な使用が可能であり、さらに、他ガスの干渉または妨害が問題とならないオゾンガスの検出素子及び検出装置並びに検出方法を提供すること。

【解決手段】 透明な多孔体と、この透明な多孔体の孔内に、オゾンと反応して可視領域の吸収が変化する色素とを備える。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 1 0 3 4
受付番号	5 0 2 0 1 8 2 8 9 0 7
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000004226
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号
【氏名又は名称】	日本電信電話株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064621
【住所又は居所】	東京都千代田区永田町 2 丁目 4 番 2 号 秀和溜池ビル 8 階 山川国際特許事務所内
【氏名又は名称】	山川 政樹

【選任した代理人】

【識別番号】	100067138
【住所又は居所】	東京都千代田区永田町 2 丁目 4 番 2 号 秀和溜池ビル 8 階 山川国際特許事務所内
【氏名又は名称】	黒川 弘朗

【選任した代理人】

【識別番号】	100098394
【住所又は居所】	東京都千代田区永田町 2 丁目 4 番 2 号 秀和溜池ビル 8 階 山川国際特許事務所内
【氏名又は名称】	山川 茂樹

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 1 0 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 2 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号

氏 名

日本電信電話株式会社